

На правах рукописи



ВОРОХ Андрей Станиславович

**НЕУПОРЯДОЧЕННАЯ АТОМНАЯ СТРУКТУРА
НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА КАДМИЯ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2009

Работа выполнена в лаборатории тугоплавких соединений Института химии твердого тела Уральского отделения Российской Академии наук.

Научный руководитель:

член-корреспондент РАН,
доктор физико-математических наук, профессор

Ремпель Андрей Андреевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, доцент
доктор физико-математических наук, профессор

Цыбуля Сергей Васильевич

Шур Владимир Яковлевич

Ведущая организация:

ГОУ ВПО "Уральский государственный
технический университет – УПИ
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина"

Защита состоится 12 февраля 2009 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.286.01 по защите докторских и кандидатских диссертаций при ГОУ ВПО "Уральский государственный университет им. А.М. Горького" по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина 51, Зал Ученого совета (комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО "Уральский государственный университет им. А.М. Горького".

Автореферат разослан " 6 " января 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, с.н.с.



Кудреватых Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Сульфид кадмия, являющийся широкозонным полупроводником, широко применяется в микро- и оптоэлектронике. Как и для большинства веществ, его свойства существенно изменяются при переходе из крупнокристаллического состояния в наноструктурированное [1]. Так, при уменьшении размера наночастицы CdS от 8 до 1 нм, ширина запрещенной зоны увеличивается от 2.5 до 4.5 эВ [2]. Это открывает новые возможности применения оптических свойств наноструктурированного CdS в видимом и ультрафиолетовом диапазоне оптического спектра. Например, тонкие пленки CdS являются перспективным материалом в качестве "оконного слоя" солнечных батарей CIGSSe. Наночастицы CdS, благодаря нелинейной зависимости частоты люминесцентного излучения от размера частиц, могут быть использованы как квантовые точки для визуализации биологических объектов и разработки новых оптоэлектронных устройств. Стоит заметить, что получение различных форм наноструктурированного сульфида кадмия не требует специального оборудования и может быть реализовано в лабораторных и промышленных условиях.

Однако среди прочих халькогенидов кадмия уникальные оптические свойства нано-CdS на данный момент не нашли широкого применения. Причиной этого является прямая зависимость электронных и оптических свойств полупроводника от его кристаллической структуры, тогда как на данный момент атомная структура сульфида кадмия в наносостоянии точно не определена. Данные рентгеновской дифракции нанопорошков и тонких пленок CdS однозначно свидетельствуют, что их структура не совпадает с крупнокристаллическими модификациями CdS.

Определение структуры CdS в наносостоянии необходимо для установления точной зависимости оптических свойств наночастиц CdS от их размеров, что позволит непосредственно перейти к их технологическому применению. Точное знание структуры позволит определить возможные формы существования нано-CdS для создания новых материалов в виде гибридных структур типа ядро-оболочка или коллоидных кристаллов.

Размер и форма наночастицы также могут существенно влиять на ее электронные свойства, а единственный дефект, в силу малости частицы, может всецело определять ее строение. Чтобы точно определять по данным дифракции структуру, размер и форму наночастиц, необходим новый, основанный на первых принципах, *ab initio* подход к описанию рассеяния на наноматериалах, в т.ч. некристаллической структуры.

Актуальность выполненных исследований подтверждается грантом "Нековалентная самоорганизация наночастиц сульфида кадмия" Отделения химии и наук о материалах РАН (№ 4-2-Р); грантом РФФИ "Неупорядоченная атомная структура и оптические свойства наночастиц сульфида кадмия" (№ 08-03-00111а). Выполненные исследования соответствуют приоритетному направлению развития науки, технологии и техники "03. Индустрия наносистем и материалов" и критической технологии РФ "07. Нанотехнологии и наноматериалы" (Пр-842 от 21.06.2006), основным направлениям фундаментальных исследований РАН (от 22.01.2007) по пунктам "2.1. Актуальные проблемы физики конденсированных сред, в т.ч. физика наноструктур", "2.2. Физическое материаловедение: новые материалы и структуры, в т.ч. наноматериалы".

Синтез и первичная химическая и структурная аттестация всех исследованных образцов осуществлены в Институте химии твердого тела УрО РАН. Экспериментальное исследование тонких пленок и нанопорошков CdS методами рентгеновской дифракции выполнено в Университете Эрлангена-Нюрнберга на Кафедре кристаллографии и структурной физики (Германия, Эрланген). Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции проведены в Бельгийском институте атомной энергии (Бельгия, Моль). Разработка расчетных алгоритмов и интерпретация экспериментальных данных выполнены в Институте химии твердого тела УрО РАН.

Целью работы является определение атомной структуры наночастиц сульфида кадмия, полученных методом химического осаждения из водных растворов в различных формах – в виде пленок, порошков, гибридных структур и коллоидных кристаллов.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- получить наноструктурированный сульфид кадмия в виде тонких пленок, порошков и сложных форм методом химического осаждения из водных растворов;
- аттестовать образцы методами рентгеновской дифракции: структуру порошков путем съемки дифрактограмм в геометрии Брэгга-Брентано, структуру тонких пленок – методом дифракции под скользящим лучом (GID – glancing incident diffraction), сплошность и толщину пленок определить методом рефлектометрии (reflectivity или полного внешнего отражения);
- для исследования термической стабильности наноструктурированного CdS использовать метод съемки рентгеновской дифракции *in situ* при термической обработке;
- исследовать структуру наночастиц CdS методом электронной дифракции;
- исследовать структуру наночастиц CdS в прямом пространстве методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения;
- путем интерпретации дифракционных данных (максимумов интенсивности рентгенограмм и электронограмм) определить характер упорядоченности атомной структуры нано-CdS в рамках кристаллографического подхода;
- для определения неупорядоченности атомного строения дать теоретическое описание рассеяния на ансамбле атомов с произвольной структурой (в том числе в отсутствие трансляционной симметрии) с уточнением ряда кристаллографических терминов;
- разработать алгоритмы расчета дифрактограмм на основе формулы Дебая; построить модель наночастицы сульфида кадмия и оптимизировать метод для расчета суперпозиционных дифрактограмм с учетом всех возможных вариантов неупорядоченности;
- провести сравнительный анализ экспериментальных и расчетных данных; установить точную атомную структуру и размеры частиц в порошках, тонких пленках и других формах нано-CdS.

Научная новизна. Впервые определена атомная структура сульфида кадмия в наносостоянии как неупорядоченная плотноупакованная. Данная структура не обладает трансляционной симметрией, в соответствие ей поставлена средняя решетка пр.гр. *P6mm*. Установлено, что данная структура характерна для наночастиц сульфида кадмия при размерах менее 14 нм. При увеличении частиц имеет место размерный фазовый переход в кристаллическую структуру вюрцита.

Показано, что наноструктурированный CdS образуется в виде тонких пленок, нанопорошков, а также гибридных структур типа ядро@оболочка $\text{Cd}(\text{OH})_2 @ \text{CdS}$ и коллоидных кристаллов правильной формы. Данные формы могут быть получены в области термодинамической устойчивости гидроксида кадмия.

Дано теоретическое обоснование и показана адекватность использования ряда кристаллографических терминов при описании рассеяния на ансамбле атомов с произвольной структурой, т.е. не обладающем трансляционной симметрией. Разработана программа расчета дифрактограмм по формуле Дебая для идентификации атомной структуры наноматериалов с любым характером разупорядочения. Реализованы и оптимизированы алгоритмы расчета суперпозиционной дифракционной картины от всех возможных способов плотнейшей упаковки. Установлены границы применимости формулы Шеррера для определения размера частиц по уширению дифракционных пиков.

Практическая ценность работы. Определена атомная структура наночастиц CdS для размеров менее 8 нм. Именно в данной области размеров сульфид кадмия, благодаря уникальным оптическим свойствам, вызывает высокий прикладной интерес. Размерный фазовый переход в структуру вюрцита при увеличении размеров и особенности синтеза наноструктурированного сульфида кадмия должны быть учтены при создании устройств на основе квантовых точек, для достижения оптимальных люминесцентных характеристик при создании оптических устройств для биохимического анализа крови, раковых клеток и других биологических веществ.

Формирование тонких пленок CdS на прекурсорной пленке гидроксида кадмия, структуры типа ядро-оболочка $\text{Cd}(\text{OH})_2 @ \text{CdS}$, а также микрочастицы типа коллоидных кристаллов нано-CdS правильной формы могут быть использованы для получения оптических материалов нового поколения.

Программный продукт по первопринципному расчету дифрактограмм, предложенный в данной работе, может быть использован для определения атомной структуры, оценки формы и размеров любых некристаллических нанообъектов, напр. нанотрубок, фуллеренов, биологических структур и т.д.

На защиту выносятся:

1. Определение атомной структуры наночастиц сульфида кадмия, полученных в виде порошков, пленок, коллоидных кристаллов и структур ядро@оболочка по данным рентгеновской и электронной дифракции и микроскопии высокого разрешения;
2. Теоретическое описание рассеяния на ансамбле атомов с произвольной структурой с уточнением кристаллографических терминов;
3. Алгоритмы расчета дифрактограмм по формуле Дебая и моделирование неупорядоченной структуры наночастиц CdS;
4. Границы применимости формулы Шеррера для определения размера наночастиц по уширению дифракционных линий;
5. Переход неупорядоченной структуры CdS в кристаллическую структуру вюрцита при увеличении размеров частиц.

Достоверность результатов обеспечивается

- использованием различных методик для исследования атомного строения наноструктурированного CdS, полученного в различных формах при различных условиях осаждения;
- согласованностью данных о структуре как макроскопического количества вещества, так и конкретных наночастиц;
- использованием развитого в работе подхода к описанию рассеяния на некристаллических структурах, в т.ч. расчетом по формуле Дебая, необходимым для корректного определения неупорядоченной структуры по данным дифракции;
- корреляцией экспериментальных данных, полученных в данной работе, с данными, полученными другими авторами.

Публикации и апробация работы. Материалы диссертации опубликованы в 19 печатных работах, в том числе в 6 статьях в рецензируемых журналах, из которых 4 журнала рекомендованы экспертным советом ВАК по физике. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: V и VI семинары СО РАН – УрО РАН "Термодинамика и материаловедение" (Новосибирск, 26-28 сентября 2005 г.; Екатеринбург, 17-19 октября 2006 г.), "Демидовские чтения на Урале" (Екатеринбург, 1-3 марта 2006 г.), IV Международная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация" (Иваново, 19-22 сентября 2006 г.), "Биосовместимые наноструктур-

ные материалы и покрытия медицинского назначения" (Белгород, 25 сентября-1 октября 2006 г.), Gemeinsame Jahrestagung Deutsche Gesellschaft für Kristallographie - Deutsche Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung (Bremen Universität, Germany, March 5-9, 2007), 71-th Annual Meeting of the Deutsche Physikalischen Gesellschaft (Regensburg University, Germany, March 26-30, 2007), VII International Conference "Nanomeeting - 2007" (Минск, Беларусь, 22-25 мая 2007 г.), XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia - X Int. Conf. on the Problems of Solvation and Complex Formation in solutions (Суздаль, 1-6 июля 2007 г.), X Int. Meeting on Ordering in Minerals and Alloys (Лос-Анджелес, 19-24 сентября 2007 г.), "Химия твердого тела и функциональные материалы" (Екатеринбург, 21-24 октября 2008 г.), "Nanotechnology in German Universities and scientific research centers" (Frankfurt am Main-Karlsruhe-Stuttgart-München-Erlangen-Würzburg, Germany, 18-28 June, 2008).

Структура диссертации представлена разбиением материала на введение, литературный обзор, описание объектов и методов исследования, теоретическое обоснование и алгоритмизацию методов расчета, изложения результатов и их обсуждение, основных выводов, заключения и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 170 страницах машинописного текста и содержит 29 рисунков, 7 таблиц и список литературы из 250 ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проведенных исследований, сформулирована цель работы, определена ее новизна, практическая ценность и научная значимость.

В первой главе, являющейся литературным обзором, описаны полупроводниковые и оптические свойства наноструктурированного сульфида кадмия, их зависимость от размеров и атомной структуры наночастиц. Рассмотрены особенности структуры известных крупнокристаллических фаз CdS типа вюрцита *B4* и сфалерита *B3*. Отмечено что, общим свойством атомного упорядочения CdS для данных типов структур является принцип плотной упаковки.

Основная проблема точной идентификации структуры сульфида кадмия в наносостоянии при интерпретации данных рентгеновской дифракции состоит в отсутствии ряда отражений, характерных для крупнокристаллических фаз *B3* и *B4*. Подробно рассмотрены предлагаемые в литературе интерпретации и дано обоснование их неудовлетворительности. Так, описание рентгенограммы суперпозицией дифракционных картин фаз *B3* и *B4* требует точного соотношения фаз и распределения частиц по размерам при любых условиях синтеза; предположение о текстурированности образца несправедливо для нанопорошков; описание структуры как политипной не может быть применимо относительно наночастиц. В связи с этим, подробно рассмотрена гипотеза Кеплера и ее исключения о плотнейших упаковках без трансляционной симметрии. Рассмотрены методы идентификации некристаллических структур по данным рассеяния. Отмечено, что подобные особенности дифрактограмм характерны при рассеянии на икосаэдрических кластерах металлов. Среди различных методов получения наноструктурированного сульфида кадмия особенно подробно описан метод химического осаждения из водных растворов как наиболее простой и дешевый метод получения тонких пленок и нанопорошков CdS.

На основе результатов анализа литературных данных в первой главе сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описаны методы получения и комплексного экспериментального исследования атомной структуры образцов порошков и тонких пленок, полученных в данной работе.

Известно, что получение качественных пленок CdS происходит в области термодинамической устойчивости гидроксида кадмия [3-5]. Поэтому для получения наноструктурированного CdS предварительно путем анализа ионных равновесий были определены области существования твердофазных CdS и Cd(OH)₂ в зависимости от природы и концентрации лиганда (комплексующего агента), а также величины pH при постоянной температуре в системе "растворимая соль кадмия – комплекссообразователь – щелочь – вода". Минимальные равновесные концентрации $C_{\text{Cd(solut)}/\text{Cd(OH)}_2}$ и $C_{\text{Cd(solut)}/\text{CdS}}$ растворенных форм кадмия, при которых начинается осаждение гидроксида и сульфида в системе Cd²⁺-NH₃-OH⁻-H₂O, рассчитаны по уравнениям (1) и (2):

$$pC_{\text{Cd(solut)}/\text{Cd(OH)}_2}(\text{pH}, pC_{\text{NH}_3}) = pK_{\text{sp},\text{Cd(OH)}_2} - p\alpha_{\text{Cd}^{2+}} - 2pK_w + 2\text{pH}, \quad (1)$$

$$pC_{\text{Cd(solut)}/\text{CdS}}(\text{pH}, pC_{\text{NH}_3}) = pK_{\text{sp},\text{CdS}} - p\alpha_{\text{Cd}^{2+}} - p\alpha_{\text{S}^{2-}} - pC_{\text{H}_2\text{S}}. \quad (2)$$

где $pX \equiv -\lg X$, $K_{\text{sp},\text{CdS}}$, $K_{\text{sp},\text{Cd(OH)}_2}$ – произведения растворимости CdS и Cd(OH)₂, K_w – ионное произведение воды, $\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$ – относительная концентрация свободных ионов кадмия, определяемая с учетом констант образования комплексных ионов Cd(OH)_{*n*}^{2-*n*} и Cd(NH₃)_{*n*}²⁺ при $T = 298 \text{ K}$ [6]. Изменение температуры слабо сказывается на величинах концентраций $C_{\text{Cd(solut)}/\text{Cd(OH)}_2}$ и $C_{\text{Cd(solut)}/\text{CdS}}$, определяющих возможность осаждения Cd(OH)₂ и CdS. Так как концентрации лигандов (OH⁻-ионов и NH₃) могут меняться независимым образом, представление таких равновесий задается по уравнениям (1) и (2) трехмерным графиком на Рис. 1.

При введении как комплекссообразователя вместо аммиака этилендиамин-(N,N,N',N')-тетрауксусной кислоты (ЭДТА) в щелочных растворах образуются комплексные ионы вида CdHY⁻, CdY²⁻. При расчете осаждения в системе Cd²⁺-ЭДТА-OH⁻-H₂O по уравнениям (1), (2) меняется параметр $\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$. Использование ЭДТА значительно расширяет область существования растворимых форм кадмия и исключает возможность образования гидроксида кадмия в растворе вплоть до 10² М (Рис. 1, область над кривой ЭДТА при нулевой концентрации аммиака).

Области образования твердофазных гидроксида Cd(OH)₂ и сульфида CdS ограничены сверху поверхностями I и II, соответственно. Из Рис. 1 видно, что устойчивое осаждение Cd(OH)₂ и CdS в одной системе возможно лишь в области концентраций pH и NH₃, расположенной ниже поверхности I. В области между поверхностями I и II образуется только CdS. В области концентраций pH и NH₃, расположенной над поверхностью II, образование твердых фаз Cd(OH)₂ и CdS невозможно. Результаты расчета подтверждены экспериментом. Точками *a*, *b*, *c*, *d* на Рис. 1 обозначены составы реакционных смесей, использованных для проверки расчетов по уравнениям (1) и (2) и получения образцов. Кроме того, был получен порошок CdS в

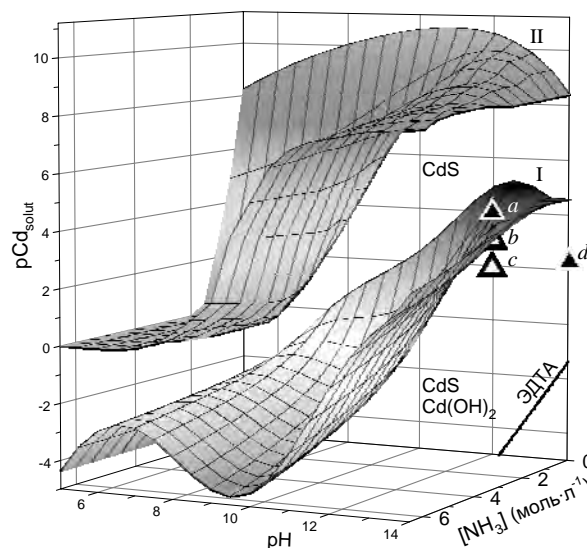


Рис. 1. Поверхности равновесных концентраций I и II, рассчитанные по уравнениям (1) и (2), показывают зависимость равновесной концентрации $C_{\text{Cd(solut)}}$ ионов кадмия в растворе при образовании CdS и Cd(OH)₂ от pH и концентрации NH₃. Экспериментальные точки *a*, *b*, *c*, *d* соответствуют условиям осаждения образцов. Линия "ЭДТА" – зависимость $C_{\text{Cd(solut)}}$ от pH в системе Cd²⁺-ЭДТА-OH⁻-H₂O, где $C_{\text{ЭДТА}} = 0.025 \text{ M}$. При условиях синтеза, соответствующих закрытым символам *a* и *d*, Cd(OH)₂ не образуется.

системе $\text{CdCl}_2\text{-Na}_2\text{S}$, т.е. вне области расчета, представленной на Рис. 1. Осаждение всех пленок осуществлялось на индифферентную поверхность пластинок монокристаллического кремния.

Прецизионные дифракционные исследования сульфида кадмия выполнили в $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении на автодифрактометре Philips X'Pert с $\text{CuK}\beta$ -фильтром с использованием трех разных методик: съемки по Брэггу-Брентано, дифракции под скользящим лучом и рефлектометрии. Измерения проводили при напряжении в трубке 40 кВ и токе 35 мА. Ширина автоматических щелей "divergence slit" и "antiscattering slit" при съемках составляла 0.5° . Для снижения фона в рентгенограммах до приблизительно одного импульса в секунду использовался вторичный графитовый монохроматор. Все параметры съемки предварительно подбирали для оптимального соотношения статистической ошибки эксперимента и инструментальной функции разрешения дифрактометра. С целью понижения фона для размещения образцов использовали особые подложки из высококачественного монокристаллического вещества. Для порошков использовали сапфир Al_2O_3 , для пленок – пластинки монокристаллического кремния. Подложки вырезали из монокристалла для получения т.н. среза "miscut". Поверхность подложки шлифовали. Угол между нормалью к поверхности подложки составлял для сапфира 3° к кристаллографическому направлению [300], а для кремния 4° к направлению [111]. Благодаря такому срезу, рассеяние на подложке дает вклад в интенсивность в виде широкого диффузного пика слабой интенсивности на угле $2\theta = 67.4^\circ$ для сапфира (рефлекс (300)) и на угле $2\theta = 28.4^\circ$ для кремния (рефлекс (111)). Равномерное расположение порошка на подложке достигалось путем размывания вещества каплей изопропилового спирта.

Для измерения дифракции на порошковых образцах использовалась геометрия съемки по Брэггу-Брентано с возможностью микрометрической юстировки положения образца при съемке. Рентгеновские измерения проводили в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.017^\circ$ и $\Delta(2\theta) = 0.008^\circ$ в интервале углов 2θ от 10 до 124° . Время экспозиции в каждой точке составляло 400 сек. Полуширину θ_R функции разрешения прибора определяли в специальном эксперименте на стандартном (NIST Standard Reference Powder 660a) порошкообразном образце гексаборида лантана LaB_6 . Температурная стабильность структуры нанопорошков сульфида кадмия исследовалась с помощью дифракционных измерений *in situ* при последовательном нагреве образцов до температуры 135°C через интервалы $15\text{-}25^\circ\text{C}$. При максимальном значении температуры образец удерживался в течение 25 ч.

Методом рентгеновской дифракции под скользящим лучом (GID) изучали структуру пленок толщиной менее 100 нм. Для съемки использовали параллельные рентгеновские лучи, полученные с помощью параболического зеркала. Перед монохроматором располагалась щель "Detector slit" шириной 0.1 мм, за монохроматором располагалась щель шириной 1.0 мм. Рентгенограммы образцов пленок снимали под углом падения рентгеновских лучей $\omega = 0.25^\circ$, предварительно определенном методом рефлектометрии. Полуширину θ_R функции разрешения прибора определяли в специальном эксперименте под углом падения рентгеновских лучей $\omega = 0.5^\circ$ на порошке кремния.

Методом рефлектометрии (reflectivity или метод полного внешнего отражения) исследовали толщину и шероховатость (roughness) тонких пленок известного фазового состава посредством измерения интенсивности отраженного рентгеновского пучка в зависимости от угла падения от 0 до 15° . Образцы выравнивали так, чтобы при 0° ось рентгеновского пучка строго проходила по поверхности образца. Учет конечных размеров образца проводился путем обработки данных процедурой foot-print. При интерпретации данных рефлектометрии использовалось программное обеспечение "Material Analysis Using Diffraction" 2.046 (L.Lutteroti, 2006).

Оптическая *микроскопия* пленок и порошков сульфида кадмия выполнялась на микроскопе Leica-DM2500-M с разрешением около 0.5 мкм. Съемки микроструктуры образцов производились на сканирующем электронном микроскопе JEOL 6310. Данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HR TEM – high resolution transmission electron microscopy) и электронной дифракции получены на просвечивающем электронном микроскопе JEM3010 фирмы JEOL, оборудованном рентгено-флуоресцентным спектрометром LINK ISIS (Бельгийский институт по атомной энергии, Бельгия, Мольт). Микроскопия и микродифракция снимались с одного и того же участка образца. Съемка велась при напряжении 400 кэВ, что соответствует длине волны 2 пм. Угол разворота микродифракции относительно изображения для всех полученных снимков был равен нулю. Апертура (диафрагма) составляла 225 нм, константа прибора – 2.05 мкм·нм. Анализ снимка просвечивающей микроскопии проводился с помощью программы обработки изображений микроскопа Gatan Digital Micrograph 3.9.0 for GMS 4.0.

Разработка программного продукта расчета дифракционных картин по формуле Дебая проводилась на языке программирования C++ в среде Borland C++ Builder Professional 4.0 (Build 14.4) (Inprise Corp. 1999). При обработке данных использовались программные продукты Crystallographica v1.60a, SigmaPlot 7 2001, MS PowerPoint 2002, Adobe Photoshop 8.0.

Аттестация полученных образцов.

Полученные образцы были аттестованы вышеперечисленными методами.

Структуры нанопорошков и тонких пленок CdS, полученных в области термодинамической устойчивости Cd(OH)₂, имеют характерные особенности, присущие дифрактограммам наноструктурированного CdS, описанным в литературе. Три широких пика на углах ~27°, 44° и 52° соответствуют нано-CdS. Размеры частиц варьируются от 2 до 8 нм (Рис. 2а). Вне области образования гидроксида порошок сульфида кадмия имеет кристаллическую структуру вюрцита, и размеры частиц, определенные методом Вильямсона-Холла, составляют 14 нм (Рис. 2б). Согласно литературным данным, структура вюрцита свойственна более крупным частицам, а для частиц меньших размеров характерна структура нано-CdS, что позволяет говорить о наличии размерного фазового перехода.

Таким образом, для получения *тонких наноструктурированных пленок* CdS требуется предварительное образование гидроксида кадмия на подложке. Анализ данных рефлектометрии тонкопленочных образцов Cd(OH)₂ показал, что с увеличением времени осаждения образуется сплошной слой Cd(OH)₂/SiO₂(SiO), в котором толщина гидроксидной пленки меняется от 1 до 3 нм, а толщина кислородосодержащей пленки подложки – от 13 до 36 нм. С ростом времени осаждения сокращается толщина пленки оксида кремния и шероховатость обоих слоев. Благодаря наличию такого слоя пленка CdS прочно соединяется с подложкой, причем, вследствие малой толщины, пленка гидроксида быстро сульфидизируется. До измерения дифракции под скользящим лучом

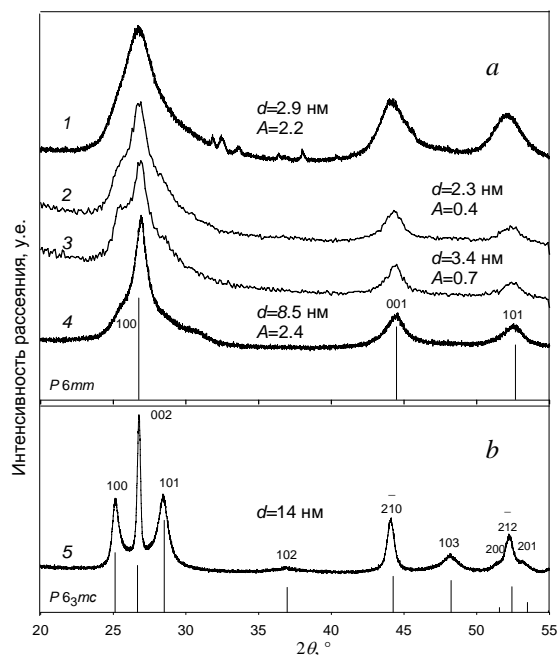


Рис. 2. Рентгенограммы наноструктурированных 1,4 – порошков и 2,3 – пленок CdS и 5 – порошка CdS структуры вюрцита пр.гр. P6₃mc. Размер частиц *d* и аспектное отношение *A* рассчитаны по методикам, описанным в гл. 4

(методом GID) предварительно методом рефлектометрии определяли оптимальный угол падения для отражения от всей толщины пленки. Рентгенограммы GID от пленок CdS, представленные на Рис. 2, имеют характерные особенности nano-CdS. Толщина пленок варьируется от 20 до 70 нм.

Специфичная форма существования наноструктурированного CdS в гибридной структуре типа ядро-оболочка $\text{Cd}(\text{OH})_2@\text{CdS}$ получена при синтезе ряда порошковых образцов. Условия синтеза образцов соответствуют точке с на Рис. 1. В качестве модельного ядра выбран монокристаллический $\text{Cd}(\text{OH})_2$, концентрационная область образования которого рассчитана по уравнению (1). Образование структур типа ядро-оболочка происходит по одной реакции путем постепенной сульфидизации кристаллических частиц $\text{Cd}(\text{OH})_2$, осажденных из водного щелочного раствора $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$. Фазовый состав и кристаллическую структуру осадков изучали методом рентгеновской дифракции параллельно с комплексометрическим определением концентрации ионов кадмия для исследования процесса образования CdS и сульфидизации $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Минимизация рентгенограмм порошков, полученных при разном времени осаждения t (Рис. 3), показала, что гидроксид $\text{Cd}(\text{OH})_2$ имеет гексагональную (пр. гр. $P3m1$) элементарную ячейку с параметрами $a = 0.349$ нм и $c = 0.471$ нм, три широких пика соответствуют nano-CdS.

Сопоставление данных комплексометрии и рентгеновского анализа позволило провести нормировку фазового состава осадка и установить доли кадмия, связанные в $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и CdS (Рис. 4). Относительное содержание оболочки CdS в осадках, полученных за 6, 20, 120 и 2880 мин осаждения, составляет 1, 9, 55, 91 мол. % соответственно. Утолщение сульфидной оболочки происходит за счет увеличения числа наноразмерных доменов CdS при сульфидизации гидроксидного ядра $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

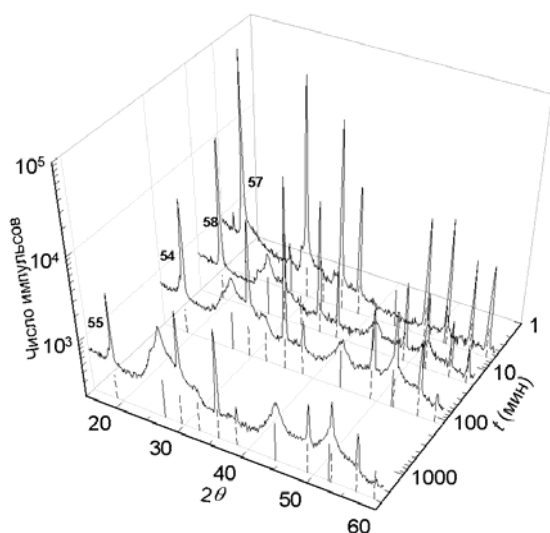


Рис. 3. Изменение рентгенограмм образцов CdS в зависимости от времени осаждения t . Положение дифракционных отражений наноструктурированного CdS и гексагонального $\text{Cd}(\text{OH})_2$ отмечено сплошными и пунктирными линиями, соответственно. Интенсивности и время представлены в логарифмической шкале.

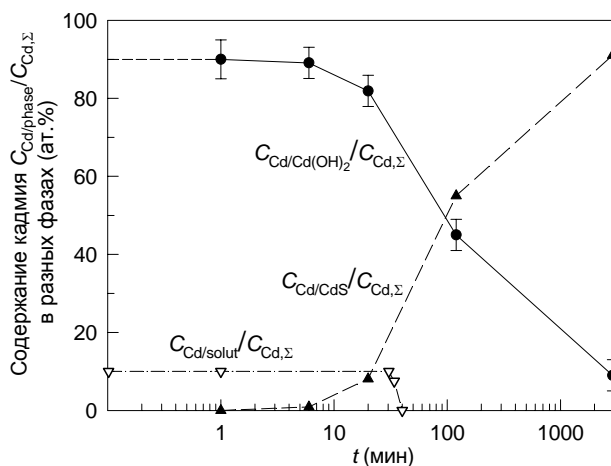


Рис. 4. Относительное распределение кадмия Cd между ядром и оболочкой структуры $\text{Cd}(\text{OH})_2@\text{CdS}$ и раствором, из которого ведется осаждение, в зависимости от продолжительности осаждения t (общее содержания кадмия в системе $C_{\text{Cd},\Sigma}$ принято за 100 %). $C_{\text{Cd}}/\text{Cd}(\text{OH})_2 / C_{\text{Cd},\Sigma}$ — доля кадмия, связанного в $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -ядре; $C_{\text{Cd}}/\text{CdS} / C_{\text{Cd},\Sigma}$ — доля кадмия, связанного в CdS-оболочке; $C_{\text{Cd}}/\text{solut} / C_{\text{Cd},\Sigma}$ — доля кадмия, находящегося в растворе. Кривые $C_{\text{Cd}}/\text{Cd}(\text{OH})_2 / C_{\text{Cd},\Sigma}$ и $C_{\text{Cd}}/\text{CdS} / C_{\text{Cd},\Sigma}$ построены с учетом нормировки данных рентгеновской дифракции. Время t показано в логарифмической шкале

Если ядро гидроксида является монокристаллом, то при его полной сульфидизации происходит образование микрочастиц правильной формы, т.н. *наноструктурированных коллоидных кристаллов* CdS. Гексагональные монокристаллы гидроксида кадмия размером 1-2 мкм (Рис. 5а) спустя длительное время полностью переходят в наноструктурированный CdS (Рис. 5б). При этом внешняя форма сохраняется, тогда как внутренняя структура таких частиц представляет хаотически ориентированные в пространстве наночастицы сульфида кадмия.

Таким образом, наноструктурированный сульфид кадмия получен в различных формах: тонкие пленки, нанопорошки, частицы типа ядро-оболочка $\text{Cd}(\text{OH})_2 @ \text{CdS}$ и микрочастицы правильной формы (коллоидные кристаллы).

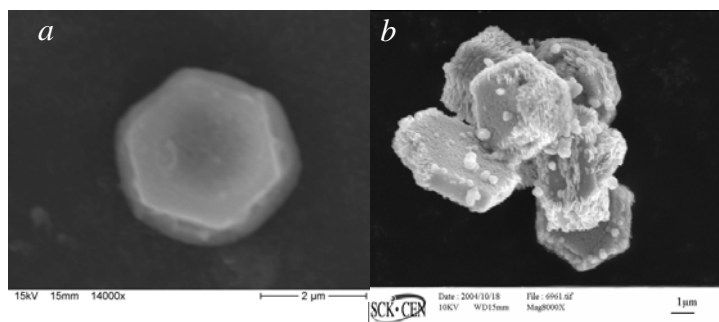


Рис. 5. Гексагональные монокристаллы $\text{Cd}(\text{OH})_2$ размерами 1-2 мкм (а) в результате полной сульфидизации переходят в нано-CdS в виде микрочастиц гексагональной формы с внутренне разупорядоченной структурой (б) .

В третьей главе представлено теоретическое обоснование рассеяния на ансамблях атомов с произвольной структурой с выводом формулы Дебая и принципов расчета дифрактограмм для наночастиц сульфида кадмия с плотноупакованной структурой.

Структуру наноматериалов, квазикристаллов, а также дефектных и аморфных твердых тел нельзя описать как кристаллическую решетку бесконечной протяженности без привлечения дополнительных предположений. Поэтому стандартные методы расчета и анализа дифрактограмм, основанные на представлении о бесконечной периодичности атомной структуры в трехмерном пространстве, часто неприменимы. Однако существует возможность прямого расчета дифракционных картин от некристаллических структур путем задания координат всех атомов в частице. На таком ансамбле атомов можно рассмотреть рассеяние в рамках кинематической теории в дебаевском приближении. Число атомов в ансамбле не ограничено, и при относительно малом их количестве (до 100 тысяч) алгоритм расчета дифракционных картин позволяет быстро и качественно реализовать его на обычном персональном компьютере.

Кроме того, такие понятия как структурная амплитуда, обратная решетка и некоторые другие, сформулированы в кристаллографическом подходе для описания рассеяния на структурах строгой трансляционной симметрии, заданной тремя базисными векторами и элементарной ячейкой. Соответственно, использование данных понятий требует особого обоснования для описания рассеяния на некристаллических структурах.

Пусть распределение некоторой физической величины в веществе (электронной плотности или силового поля ядра) описывается непрерывным потенциалом $U(\mathbf{r})$, где \mathbf{r} – радиус-вектор (в кристалле является периодической функцией). Обратное пространство определим как Фурье-пространство потенциальной функции атомного распределения, в котором $U(\mathbf{q}) = \Phi[U(\mathbf{r})](\mathbf{q}) = \int U(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, где $\mathbf{q} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ – вектор рассеяния, \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 , – волновые векторы падающего и рассеянного излучения. Физическое измерение комплексной функции $U(\mathbf{q})$ возможно при переходе к спектральной плотности функции или, в случае дифракции, интенсивности рассеяния $I(\mathbf{q}) = |U(\mathbf{q})|^2$. По теореме Парсеваля $\int |\Phi[U(\mathbf{r})](\mathbf{q})|^2 d\mathbf{q} = \int |U(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$, т.е. полная площадь под дифракционной кривой на рентгенограмме равна площади под кривой радиального распределения атомов. Таким

образом, получение интенсивности рассеяния позволяет извлечь максимум возможной информации о радиальном распределении атомов вещества в пространстве. В общем случае $U(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N u_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ есть суперпозиция потенциалов u_j N -атомов с координатами \mathbf{r}_j .

Соответственно $U(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^N f_j(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j)$, где $f_j(\mathbf{q}) = \Phi[u_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)](\mathbf{q})$ – атомный фактор рассеяния. Для общего случая кинематического рассеяния на ансамбле атомов структурная амплитуда равна $F(\mathbf{q}) \equiv U(\mathbf{q})$ и определяется перебором по всем атомам системы, в отличие от стандартного определения, где перебор осуществляется по атомам элементарной ячейки. Интенсивность рассеяния определяется аналогично кристаллографическому подходу: $I(\mathbf{q}) = |F(\mathbf{q})|^2 = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N f_j(q) f_k(q) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{jk})$, где

$\mathbf{R}_{jk} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$. Предложенные определения кристаллографических понятий структурной амплитуды, интенсивности и др. позволяют анализировать дифракцию на частице с произвольной атомной структурой, где случай трансляционной симметрии является частным случаем периодической потенциальной функции.

Выполним расчет интерференционной функции рассеяния для "идеального порошка" одинаковых и хаотически расположенных в пространстве N -атомных объектов в кинематическом приближении, т.е. при однократном рассеянии плоской волны на каждом атоме объекта. В этом случае распределение интенсивности рассеяния зависит только от длины вектора $|\mathbf{q}| = q = (4\pi \sin \theta)/\lambda$, но не от его направления. Тогда мощность рассеяния $I(q)$ для "идеального порошка" определяется путем интегрирования по телесному углу между векторами \mathbf{q} и \mathbf{R}_{jk} . Применяя формулу Эйлера, получим формулу Дебая [7] – зависимость интенсивности от величины волнового вектора

$I(q) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N f_j(q) f_k(q) \text{sinc}(qR_{jk})$, где $\text{sinc}(x) \equiv (\sin x)/x$ – кардинальный синус. Для

алгоритмизации и сокращения машинного времени данная формула модифицирована путем перегруппировки слагаемых двойного суммирования. В общем случае, когда вещество состоит из атомов нескольких сортов, формула Дебая приобретает вид

$$I(q) = \sum_v N_v f_v^2(q) + 2 \sum_{j=1}^N \sum_{k>j}^N f_v^2(q) \text{sinc}(qR_{jk}) + 2 \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N f_j(q) f_k(q) \text{sinc}(qR_{jk}) \quad (3)$$

где v – номер сорта атомов в многоатомном соединении; N_v – число атомов сорта v . При расчете интенсивности рассеяния учтены угловые факторы рассеяния: геометрический фактор G , фактор Лоренца L и поляризационный P , путем умножения интенсивности в формуле (3) на множитель $LPG(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{4 \cdot \sin 2\theta \cdot \sin \theta}$. Учтен тепловой множитель

интенсивности рассеяния – фактор Дебая-Уоллера $f_t = \exp(-\langle U^2 \rangle q^2 / 3)$. Множители атомного рассеяния $f_j(2\theta) = f_j(q)$ рассчитываются путем аппроксимации табличных данных [8]. Расчет рассеяния происходит "из первых принципов" или *ab initio*, т.е. без привлечения дополнительных приближений и аппроксимаций влияния наноразмеров или неупорядоченности на вид дифракционной картины.

В кристаллографическом подходе эффекты рассеяния, такие как уширение пиков, связанные с малыми размерами частиц или несовершенством структуры, требуют привлечения дополнительных искусственных приближений [9, 10]. Для создания модели наночастицы с произвольной плотноупакованной структурой бесконечным кристаллическим плотноупакованным плоскостям сопоставлены шестиугольники, плотноупакованные точечными атомами. Для построения трехмерной частицы, состоящей из одного сорта атомов, одинаковые шестиугольники накладываются друг на друга со смещением, чтобы атомная структура в направлении оси c была плотноупакованной. Индексы плоскостей упаковки A , B и C , посредством которых задают

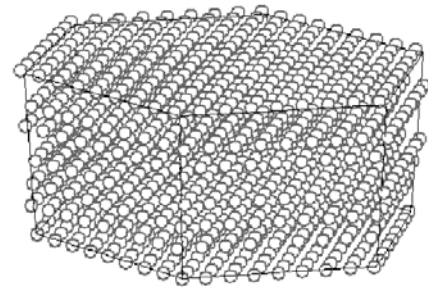


Рис. 6. Трехмерная модель наночастицы с неупорядоченной плотноупакованной структурой.

последовательность плоскостей в плотноупакованных кристаллических структурах – ГЦК: $ABCABCABC...$ и ГПУ: $ABABAB...$, в данном случае будут определять характер смещения шестиугольников друг относительно друга. Последовательность наложений может быть любой, в том числе неперiodичной, например $ACABCB$; единственное условие наложения плоскостей – структура должна быть плотноупакованной. Для данной последовательности плоскостей на Рис. 6 представлена модель трехмерной частицы гексагональной формы одного сорта атомов. Высота частицы – 2 нм, расстояние между боковыми гранями – 5.7 нм; идентичная наночастица CdS состоит из 3038 атомов. Благодаря тому, что подрешетка серы идентична подрешетке кадмия и смещена относительно нее в тетраэдрические междоузлия подрешетки кадмия, алгоритм программы легко дополняется.

Для описания неупорядоченных структур в случае порошкового объекта, т.е. условно бесконечного множества наночастиц, все способы упаковки, или иначе способы чередования плоскостей упаковки A , B и C реализуются равновероятно. В случае N плоскостей имеется 2^N различных вариантов чередования плоскостей упаковки. Процедура перебора всех вариантов упаковки реализована в программе расчета дифрактограмм. Описание экспериментальной рентгенограммы проводится путем минимизации фактора расходимости, аналогичного Ритвелд-фактору.

Методом отсекающей поверхности задавалась различная форма частиц – шар, цилиндр и прямоугольные призмы с основаниями в виде правильных многоугольников. Как правило, при расчете размера областей когерентного рассеяния (ОКР) по уширению дифракционных линий предполагают, что все три линейные размера частицы одинаковы. Анализ дифрактограмм, рассчитанных *ab initio*, показал, что влияние формы частицы на вид дифракционной картины не обнаруживается при одинаковых линейных размерах. Значимым параметром формы является аспектное отношение $A = d/h$, где d – горизонтальный размер частицы, h – вертикальный; для призм $d = a \cdot \operatorname{ctg} \frac{\pi}{N}$, где a – длина стороны правильного многоугольника, N – число сторон многоугольника (в случае цилиндра $N \rightarrow \infty$, $a = r \cdot d\varphi$, где r – радиус цилиндра, $d\varphi = 2\pi/N$). Для частицы на Рис. 6 аспектное отношение размеров составляет $A = 2.8$. Аспектное отношение позволяет исследовать также отношение площади поверхности частицы к ее объему, что связано с энергетическими характеристиками наночастицы.

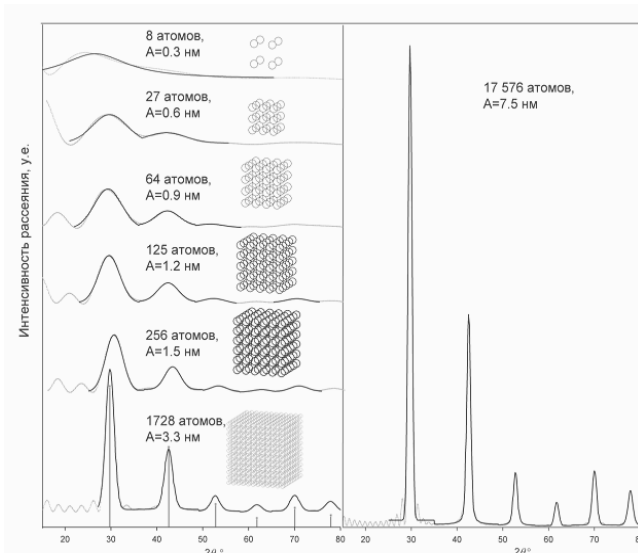


Рис. 7. Дифракционные кривые, рассчитанные по формуле Дебая (пунктирная линия) для кубических частиц с кубической структурой с длиной ребра A , и аппроксимация пиков функцией псевдо-Фойгта (сплошная). Рядом с дифрактограммами показаны соответствующие им частицы.

Коэффициент пропорциональности между FWHM для функции Гаусса и интегральной шириной IB (integral breadth) – площадью под кривой, отнесенной к максимальному значению функции.

По модифицированной формуле Дебая рассчитывали рентгенограммы $\text{CuK}\alpha$ излучения с длиной волны 0.154 нм от частиц в форме куба, имеющих простую кубическую (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) структуру; межатомное расстояние равно $a = 0.3$ нм. Размеры частиц варьировались от 0.3 нм до 7.5 нм. Дифракционные максимумы аппроксимировались функцией псевдо-Фойгта:

$$V(\theta) = c \cdot l(\theta) + (1 - c) \cdot g(\theta) = ca \left[1 + (\theta - \theta_0)^2 / \theta_L^2 \right]^{-1} + (1 - c)a \exp \left[-(\theta - \theta_0)^2 / 2\theta_G^2 \right], \quad (4)$$

где c – относительный вклад функции Лоренца $l(\theta)$ в общую интенсивность отражения; $\theta_L = \theta_G = b$ – параметры распределений Лоренца $l(\theta)$ и Гаусса $g(\theta)$, соответственно; a – нормирующий множитель интенсивности; θ_0 – положение максимума. Результаты аппроксимации приведены на Рис. 7. Полная ширина на половине высоты для функции псевдо-Фойгта рассчитывается по формуле $\text{FWHM}_V = b \cdot (2.355 - 0.276 \cdot c - 0.079 \cdot c^2)$.

Размер частиц по Шерреру рассчитывали по формуле $D_{hkl} = \text{FWHM}_V(\cos \theta_0) / K_{hkl} \lambda$. Коэффициент K_{hkl} рассчитан для различных кристаллографических индексов (hkl) кубической решетки по формуле [11] $K_{hkl} = 6|h|^3 / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} (6h^2 - 2|hk| + |kl| - 2|hl|)$. Для модельных частиц рассчитан аналогичный коэффициент K_a для определения линейного размера $D_a = K_a \cdot a$ кубической частицы со стороной ребра a в данном направлении (hkl). Например, линейный размер частицы в направлении (111) равен телесной диагонали куба $a\sqrt{3}$. Отношение средних размеров $(D_a - D_{hkl}) / D_a$ характеризует расхождение между размером, определенным по формуле Шеррера, и средним размером модельной частицы. Анализ показал, что ошибка расчета размера частиц по формуле Шеррера возрастает с 15 до 77 % при постепенном уменьшении размера модельных частиц менее 4 нм, что составляет около $13a$. Таким образом, в общем случае нижней границей применимости формулы Шеррера может служить линейный размер частицы равный 10-15 трансляциям элементарной ячейки. Соответственно, данная граница, как и сама формула Шеррера, не вполне адекватна в отношении частиц с некристаллической структурой.

Сравнение расчета по формуле Шеррера и по формуле Дебая, проведено путем определения размеров частиц по формуле Шеррера из уширения пиков рентгенограмм, рассчитанных по формуле Дебая. В 1918 г. для случая дивергенции рентгеновских лучей на параллельных сторонах малой кубической частицы с кубической структурой Шеррер предложил формулу зависимости полуширины пика β от среднего размера частиц D : $\beta = K\lambda / D \cos \theta$, где λ – длина рентгеновской волны, θ – угол падения луча. Из подробного вывода формулы, сделанного Селяковым (1923 г.), следует, что β есть FWHM (full width at half maximum) – полная ширина пика на половине его высоты, а $K = 2\sqrt{\ln 2 / \pi} \equiv \text{FWHM}_G / IB_G$ коэффици-

В четвертой главе различными методами исследовано атомное строение наноструктурированного сульфида кадмия. Методами рентгеновской дифракции на нанопорошках и тонких пленках получена информация о рассеянии на множестве наночастиц, равномерно разориентированных в пространстве. Структура отдельных наночастиц изучена методом электронной дифракции. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения дает информацию об атомной структуре наночастиц в прямом пространстве.

Наличие максимумов интенсивности на рентгенограммах наноструктурированного сульфида кадмия свидетельствует о наличии симметрии и периодичности в системе. В случае неупорядоченной плотноупакованной структуры периодичность в чередовании плоскостей отсутствует, например *ABACBCAB...*. В идеальном случае плоскости чередуются абсолютно случайным образом, т.е. произвольная плоскость упаковки равновероятно может быть в положении *A*, *B* или *C*. Рентгеновское излучение на такой структуре рассеивается так, как если бы все три равновероятных варианта упаковки *A*, *B* и *C* лежали в одной плоскости упаковки, а значит, все атомные позиции в такой плоскости должны быть заполнены на одну треть. Расстояние между плоскостями упаковки идентично расстоянию между плоскостями упаковки в крупнокристаллических фазах.

Итак, *средняя решетка неупорядоченной плотноупакованной структуры* имеет гексагональную симметрию, описывается пространственной группой *P6mm*. Если расстояние между одноименными атомами такое же, как в крупнокристаллическом CdS $a_0 = 0.413$ нм, то средняя решетка имеет элементарную ячейку с параметрами $a = a_0/\sqrt{3} = 0.238$ нм и $c = 0.337$ нм, где a – расстояние между проекциями всех атомов на плоскость упаковки, или вектор смещения плоскостей упаковки, c – расстояние между ближайшими плотноупакованными плоскостями кадмия или серы. Элементарная ячейка средней решетки неупорядоченного сульфида кадмия содержит атом кадмия с координатами (0 0 0) и атом серы с координатами (0 0 $1/\sqrt{24}$); степень заполнения всех атомных позиций равна 1/3.

На Рис. 8 показана экспериментальная рентгенограмма наноструктурированного сульфида кадмия, полученного в данной работе методом химического осаждения из водных растворов. Положение максимумов интенсивности соответствует пикам линейчатой дифрактограммы от структуры *P6mm*. Для сравнения приведены линейчатые дифрактограммы от кристаллических структур CdS – вюрцита и сфалерита. Как показал анализ, реальные параметры элементарной ячейки средней решетки неупорядоченной структуры нано-CdS равны $a = 0.236$ нм и $c = 0.334$ нм, т.е. расстояние между одноименными атомами меньше на 1 %, чем в *B3* и *B4* модификациях.

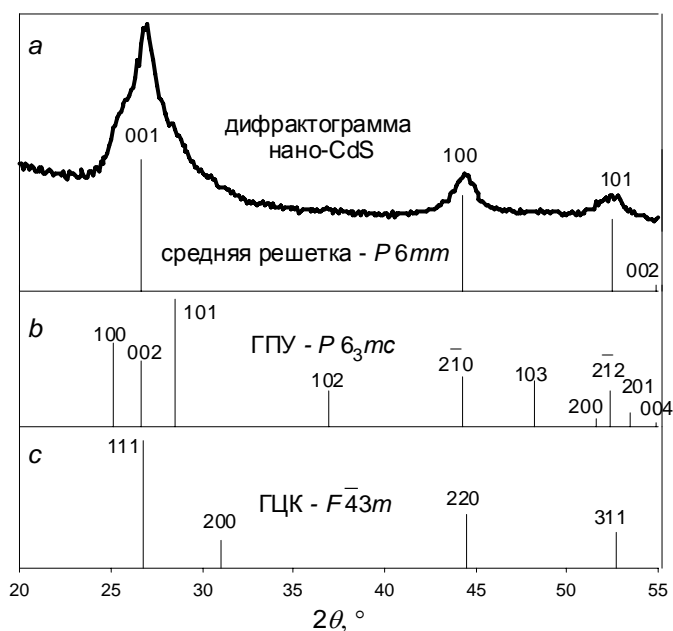


Рис. 8. Экспериментальная рентгенограмма наноструктурированного CdS и линейчатая дифракционная картина от неупорядоченной структуры с пр. гр. средней решетки – *P6mm* (a); (b) и (c) – линейчатые дифрактограммы структуры вюрцита *B4* и структуры сфалерита *B3*, соответственно.

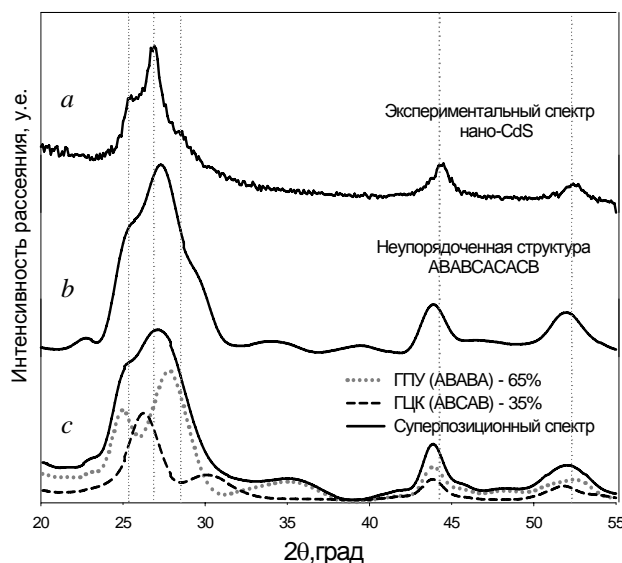


Рис. 9. *a* – экспериментальная рентгенограмма от nano-CdS; *b* – расчетная рентгенограмма от "идеального порошка" модельных частиц с неупорядоченной структурой; *c* – суперпозиционная рентгенограмма от "идеального порошка", состоящего на 35% из частиц фазы CdS вюрцита (курсивная линия) и на 65% из частиц фазы сфалерита (пунктирная линия).

(кристаллиты из 2710 атомов высотой – 1.1 нм, шириной – 3.7 нм). Такое описание является неудовлетворительным поскольку, во-первых, в случае небольшого отклонения от данного парциального отношения дифракционные максимумы расщепляются на ряд пиков, соответствующих *B3* и *B4* фазам; во-вторых, последовательности из пяти плоскостей упаковки (*ABCAВ* и *ABABA*) столь малы, что могут рассматриваться как различные формы неупорядоченности.

Расчет дифрактограмм по уравнению Дебая для частиц разной формы показал, что вид дифракционной картины зависит от аспектного отношения *A* – отношения ширины частицы к ее высоте. Сравнение расчета с экспериментальными данными показало, что аспектное отношение *A* для частиц порошков CdS лежит в пределах от 1 до 3. Частицы тонких пленок, напротив, более вытянуты вдоль оси *c* и для них *A* < 1. Для частицы с *A* ≈ 1 отношение площади к объему является наименьшим, т.е. минимизируется поверхностная энергия физической наночастицы. Из сравнения экспериментальных и расчетных данных характерные размеры наночастиц CdS с неупорядоченной структурой составляют порядка 5 нм и состоят из ~3400 атомов.

Рентгеновская дифракция при термической обработке *in situ* снималась с порошка сульфида кадмия с неупорядоченной структурой. Нагрев проводился до 135 °С, съемка проходила через интервалы 15-20 °С. По смещению максимума интенсивности определялось изменение межплоскостного расстояния $d = (2\sin\theta_0)/\lambda$, где $2\theta_0$ – положение максимума, λ – длина рентгеновской волны. Коэффициент термического расширения при атмосферном давлении для кристаллографического направления (100) составил $\alpha_{100} = (\Delta d / \Delta T)_{p_{атм}} / d_0 = 5.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, что на порядок больше, чем для CdS со структурой вюрцита.

Ab initio расчет дифракции по формуле Дебая от "идеального порошка" модельных наночастиц CdS показал, что характерные особенности дифракционной картины вызваны рассеянием на наночастицах с неупорядоченной плотноупакованной атомной структурой. Чтобы достичь оптимального согласия с экспериментальной рентгенограммой (Рис. 9), дифрактограмма от неупорядоченной структуры рассчитана для конкретного расположения плоскостей упаковки *ABABCAСАСВ* в модельной наночастице (3380 атомов, высота – 3.1 нм, ширина – 2.9 нм).

Оптимальный результат описания суперпозиционной дифрактограммой от смеси двух кристаллических фаз *B3* и *B4* возникает только при однозначном парциальном отношении фаз: 65 %-ном содержании фазы вюрцита и 35 %-ном содержании фазы сфалерита

Метод электронной дифракции позволяет наблюдать рассеяние на малом количестве наночастиц. Электронограмма на Рис. 10а представляет собой ряд рефлексов рассеяния на частицах CdS, ориентированных в пространстве различным образом. Большинство рефлексов характеризуется рассеянием на средней решетке неупорядоченной структуры $P6mm$. Несколько рефлексов лежат на радиусах, характерных для $B3$ фазы, но они не образуют сечения обратной решетки сфалерита. Как показал анализ ТЕМ-изображений, наличие таких рефлексов вызвано конечным размером наночастицы CdS с неупорядоченной структурой. Так, в отличие от порошковой дифракции результат рассеяния на участке частицы типа $ABCAB$ не гасится при интерференции волн рассеянных на других частицах, но выявляется в виде рефлексов от «короткой» кубической последовательности в неупорядоченной структуре.

Группа рефлексов на Рис. 10b соответствует рассеянию на наночастице, плоскости упаковки которой перпендикулярны электронному пучку, и указывает на наличие трех вариантов плоскостей упаковки A , B и C . Поэтому рефлекс соответствуют как оси (001) средней решетки неупорядоченной структуры, так и оси (111) структуры сфалерита. Однозначно определить структуру можно по рассеянию на частице, плоскости упаковки которой параллельны электронному пучку. Так, группа рефлексов от оси (100) средней решетки $P6mm$ неупорядоченной структуры показана на Рис. 10c. Радиусы дебаевских колец электронограммы (Рис. 10d) также соответствуют межплоскостным расстояниям средней решетки $P6mm$ неупорядоченной плотноупакованной структуры. Таким образом, интерпретация данных электронограмм свидетельствует о неупорядоченной структуре конкретных наночастиц сульфида кадмия.

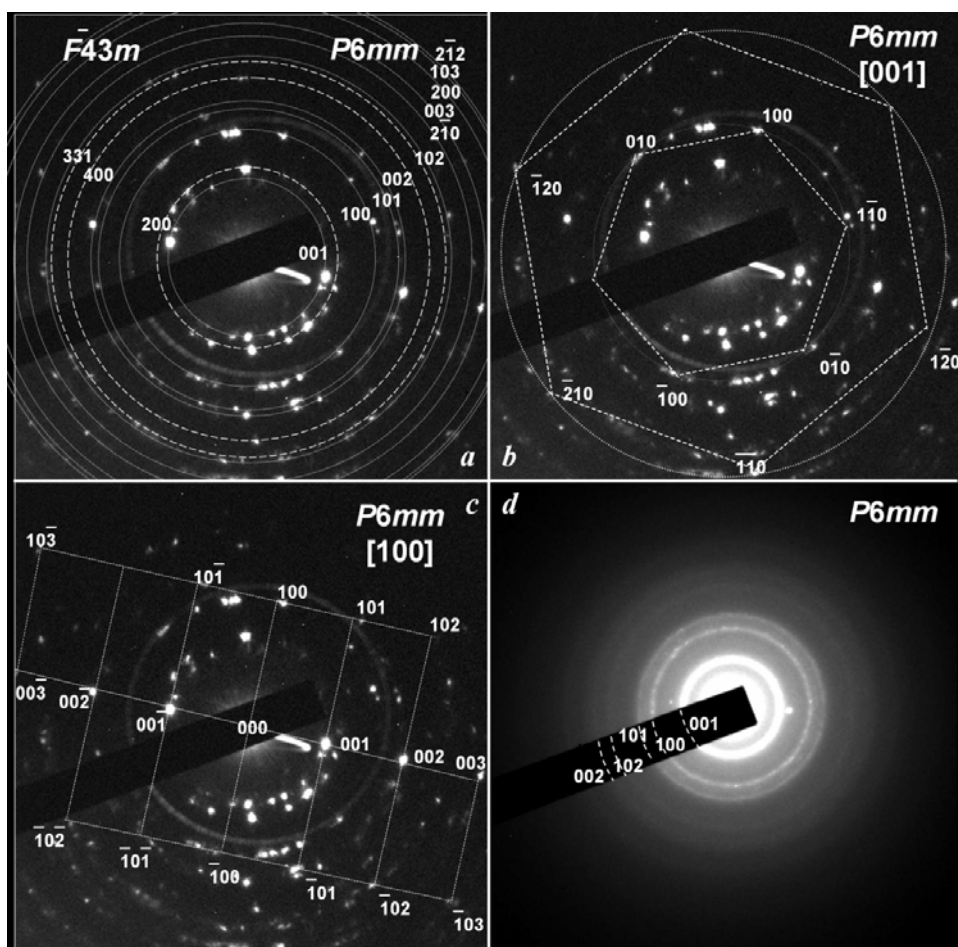


Рис. 10. Электронограммы наночастиц CdS: а – большинство рефлексов соответствуют средней решетке $P6mm$ неупорядоченной структуры; б – группа рефлексов от направления (001) и с – группа рефлексов от направления (100) средней решетки неупорядоченной структуры CdS; д – дебаевские кольца от порошка наночастиц CdS с неупорядоченной структурой.

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения получена информация о структуре наночастиц CdS в прямом пространстве. Фрагмент снимка с хорошо различимыми колонками атомов изображен на Рис. 11. Под атомными колонками понимаются только более тяжелые (менее проницаемые для электронного пучка) атомы кадмия. Влияние атомов серы в силу приближенности их атомам кадмия в данной проекции пренебрежимо мало. Схематичное изображение атомных колонок в виде окружностей наложено поверх фрагмента снимка микроскопа. Измерение всех возможных характерных межатомных и межплоскостных расстояний показало, что электронный пучок проходит параллельно плоскостям упаковки наночастиц CdS, т.е. в направлении (100) средней решетки $P6mm$.

В левом нижнем углу Рис. 11а изображен тетраэдр, образованный идентичными атомами, и показаны характерные расстояния, соответствующие расстояниям между атомными колонками и рядами. Так, ребро тетраэдра a есть расстояние между атомами одного сорта и составляет 0.41 нм. Высота тетраэдра $H = a\sqrt{2/3} = 0.34$ нм есть расстояние между плоскостями упаковки. Высоты сторон $h = a\sqrt{3}/2 = 0.36$ нм являются расстояниями между атомными колонками в плоскости упаковки. Расстояние между ближайшими атомными колонками определяется сечением тетраэдра по одному из его ребер и высотам двух граней, как изображено на рисунке. Соответственно тройка ближайших друг к другу колонок атомов находятся на расстояниях a , h и h . Расстояние $\delta = h \cdot 2/3 = a/\sqrt{3} = 0.24$ нм между проекцией вершины тетраэдра на плоскость и узлом характеризует сдвиг плотноупакованных плоскостей относительно друг друга и соответствует параметру a элементарной ячейки средней решетки $P6mm$, тогда как параметру c (расстоянию между плоскостями упаковки) соответствует высота тетраэдра H . Характер смещения плоскостей упаковки относительно друг друга определяется по пересечению плоскостей упаковки перпендикулярными линиями 1, 2, 3, что позволяет проиндексировать плоскости как A , B и C . Такая индексация показывает, что в данной частице расположение плоскостей является неперiodическим и, соответственно, структура является неупорядоченной плотноупакованной. Вследствие изменения характера чередования плоскостей меняется и симметрия проекции тетраэдра.

Снимок HR TEM в общем смысле является проекцией распределения электронной плотности $U(r)$. Прямое быстрое Фурье-преобразование (или FFT – fast Fourier-transform) $\Phi[U(r)]$ (Рис. 11b) показало, что в обратном пространстве распределение соответствует средней решетки неупорядоченной структуры от оси (100), как и на Рис. 10с. Повторное, или, в данном случае, обратное, Фурье-преобразование $\Phi[\Phi[U(r)]]$ при наложении маски на «стрики» (Рис. 11c) привело к формированию в прямом пространстве распределения электронной плотности $U(r)$ в виде периодичной решетки с элементарной прямоугольной ячейкой со сторонами H и 2δ как на участке, выделенном пунктиром на Рис. 11а. Таким образом, данный участок и правый нижний угол Рис. 11а также представляют собой сульфид кадмия с неупорядоченной структурой. В результате интерференции электронного пучка на когерентно расположенных наночастицах даже в прямом пространстве возникает усредненное отображение неупорядоченной структуры. При данном отношении длины волны электрона и межатомных расстояний разрешить расстояние δ невозможно, поэтому происходит размытие картины и, вследствие интерференции, возникает визуальное удвоение периода трансляции элементарной ячейки средней решетки.

Таким образом, исследование атомной структуры в прямом пространстве методом микроскопии высокого разрешения однозначно показывает характер неупорядоченности как случайное чередование слоев упаковки в наночастице CdS. Отображение в обратном пространстве средней решетки неупорядоченной структуры подтверждает результат

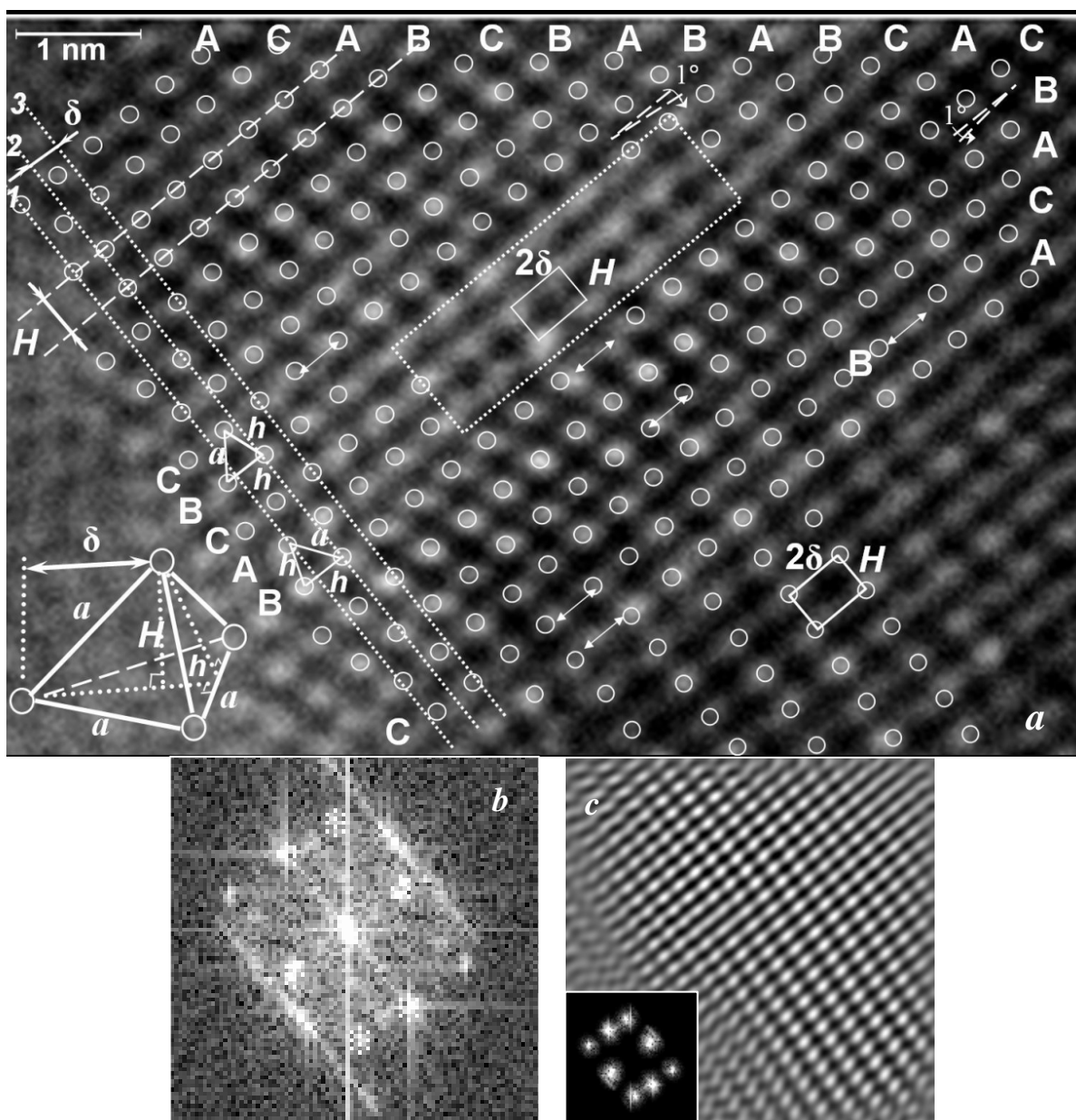


Рис. 11. *a* – HR TEM изображение когерентно расположенных наночастиц CdS в направлении (100) средней решетки $P6mm$. Линии 1,2,3 перпендикулярны плоскостям упаковки. Непериодичность индексов плоскостей упаковки A,B,C указывает на неупорядоченность структуры CdS. Расстояния между плоскостями и колонками атомов соответствуют расстояниям a , H , h и δ в тетраэдре из идентичных атомов Cd (левый угол); *b* – FFT изображения приводит к отображению оси (100) средней решетки $P6mm$ (Рис. 10с) с симметричными "стриками" кубической структуры; *c* – обратное FFT от рефлексов только оси (100) средней решетки $P6mm$ (маска – угол) приводит к визуализации в прямом пространстве усредненной структуры с прямоугольной ячейкой $H \cdot 2\delta$, как и на выделенном курсивом участке HR TEM-изображения

интерпретации данных электронной дифракции. Наличие "стриков" при FFT-обработке изображения (Рис. 11с) объясняет симметричные рефлексы на электронограммах (Рис. 10а), характерные для структуры сфалерита. Такие рефлексы вызваны малым размером единственной области когерентного рассеяния или, иначе говоря, наличием в наночастице участка последовательности плоскостей упаковки, аналогичного кубическому типу ABCAB.

При дифракции на порошке эти рефлексы исчезают, и в результате интерференции возникает отображение в обратном пространстве "идеально" неупорядоченной структуры, точно соответствующей кристаллической средней решетке $P6mm$.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, рентгеновской и электронной дифракции установлено, что структура сульфида кадмия в наносостоянии является неупорядоченной плотноупакованной.
2. Средняя решетка неупорядоченной структуры имеет пр. гр. $P6mm$, параметры элементарной ячейки $a = 0.236$ нм, $c = 0.334$ нм, степень заполнения всех атомных позиций $1/3$. Расстояние между одноименными атомами в неупорядоченной структуре меньше на 1 %, чем в крупнокристаллическом CdS. Размер наночастиц, согласно расчету по формуле Дебая, составляет 2-8 нм; аспектное отношение наночастиц порошка $A \geq 1$, а пленки $A \leq 1$.
3. Наноструктурированный CdS с неупорядоченной структурой получен методом осаждения из водных растворов в различных формах: нанопорошки, тонкие пленки, гибридные структуры типа ядро-оболочка $\text{Cd}(\text{OH})_2 @ \text{CdS}$ с монокристаллическим ядром $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и наноструктурированной оболочкой CdS, а также микрочастицы нано-CdS типа коллоидных кристаллов гексагональной формы.
4. Обнаружен размерный фазовый переход из неупорядоченной структуры в структуру вюрцита при увеличении размеров частиц CdS более 14 нм. Причем образование нано-CdS с неупорядоченной структурой происходит в области термодинамической устойчивости $\text{Cd}(\text{OH})_2$, а CdS с вюрцитной структурой образуется вне этой области. Образование наноструктурированных тонких пленок CdS происходит благодаря прекурсорному слою $\text{Cd}(\text{OH})_2 / \text{SiO}_2$ на кремниевой подложке.
5. Разработана программа *ab initio* расчета дифрактограмм по формуле Дебая для нанообъектов произвольной структуры. Определены границы применимости формулы Шеррера: при уменьшении размеров кристаллической частицы менее 10-15 трансляций элементарной ячейки (~4 нм) погрешность формулы увеличивается от 15 до 77 %.

Список цитируемой литературы

1. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы / М.: Физматлит, (2000) 224 с.
2. Vossmeier T., Katsikas L., Giersig M. et al. CdS nanoclusters: Synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift // J. Phys. Chem. V.98, No 31 (1994) 7665-4673.
3. O'Brien P., McAleese J. Developing an understanding of the processes controlling the chemical bath deposition of ZnS and CdS // J. Mater. Chem. V.8, No 11 (1998) 2309-2314.
4. Froment M., Lincot D. Phase transformation processes in solution at the atomic level: Metal chalcogenide semiconductors // Electrochimica Acta V.40, No 10 (1995) 1293-1303.
5. Урицкая А.А., Кутаев Г.А., Мокрушин С.Г. Кинетика и механизм образования пленок сульфида кадмия на поверхности стекла // Коллоид. Ж. Т.27, No 5 (1965) 767-772.
6. Лурье Ю.Ю., Справочник по аналитической химии / М.: Химия (1989) 446 с.
7. Debye P. Zerstreung von Roentgenstrahlen // Annalen der Physik B V.46, No 1 (1915) 809-823.
8. International Tables for X-ray crystallography. Vol. IV, Birmingham, England (1974) 366 с.
9. Цыбуля С.В. Рентгеноструктурный анализ нанокристаллов: развитие методов и структура метастабильных состояний в оксидах металлов нестехиометрического состава / дисс. д.ф.-м.н., Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск (2004) 337 с.
10. Gibson P.N., Oezsan M.E., Lincot D., Cowache P., Summa D. Modelling of the structure of CdS thin films // Thin Solid Films V.361-362 (2000) 34-40.
11. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей / М.: Изд-во иностр. лит-ры (1950) 572 с.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в журналах, рекомендованных экспертным советом ВАК по физике:

- 1) *Ворох А.С., Кожевникова Н.С., Ремпель А.А.* Переход неупорядоченной структуры сульфида кадмия в структуру вюрцита при увеличении размера наночастиц // Известия РАН: серия физическая, Т.72, № 10, с.1472-1475 (2008).
- 2) *Ворох А.С., Кожевникова Н.С.* Гетеронаноструктура $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{CdS}$ типа ядро-оболочка // Доклады Академии наук, Т.419, № 1, с.58-64 (2008).
- 3) *Ворох А.С., Ремпель А.А.* Атомная структура наночастиц сульфида кадмия // Физика твердого тела, Т.49, № 1, с.148-153 (2007).
- 4) *Ворох А.С., Ремпель А.А.* Неупорядоченная структура и форма наночастиц сульфида кадмия CdS // Доклады Академии наук, Т. 413, № 6, с.743–746 (2007).

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах:

- 5) *Ворох А.С., Кожевникова Н.С., Урицкая А.А., Magerl A.* Синтез структур ядро-оболочка $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{CdS}$ методом химического осаждения из водных растворов // Журнал физической химии, Т.82, № 7, с.1282-1287 (2008).
- 6) *Кожевникова Н.С., Урицкая А.А., Ворох А.С., Ремпель А.А.* Ионные равновесия в водных щелочных растворах комплексных солей металлов // Журнал общей химии, Т.78, № 4, с.568-574 (2008).

Статьи в сборниках и трудах конференций:

- 7) *Vorokh A.S., Kozhevnikova N.S., Rempel A.A., Magerl A.* Disordering in cadmium sulfide nanoparticles // Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures / Proceedings of VII International Conference "Nanomeeting-2007" (Minsk, Belarus, May 22-25, 2007). Singapore: World Sci. Publ., 2007. P.312-315.
- 8) *Ворох А.С., Кожевникова Н.С., Ремпель А.А.* Атомная структура квантовых точек CdS , пригодных для экспресс-анализа биологических веществ // Сб. науч. трудов Российской школы-конференции молодых ученых и преподавателей "Биосовместимые наноструктурные материалы и покрытия медицинского назначения" (Белгород, 25 сентября-1 октября 2006 г.) Белгород: БГУ, 2006. С.95-99.

Тезисы российских и международных конференций:

- 9) *Vorokh A. S.* Disordered structure of CdS nanoparticles // In: Abstract book of the Russian-German travelling seminar 2008 "Nanotechnology in German Universities and scientific research centers" (Frankfurt am Main-Karlsruhe-Stuttgart-München-Erlangen-Würzburg, Germany, June 18-28, 2008) Erlangen: LKS, Erlangen-Nuremberg University, 2008. P.26.
- 10) *Кожевникова Н.С., Ворох А.С., Ремпель А.А.* Синтез структур ядро-оболочка $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{CdS}$ // Химия твердого тела и функциональные материалы (Екатеринбург, 21-24 октября 2008 г.) Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2008. С.184.
- 11) *Кожевникова Н.С., Ворох А.С., Ремпель А.А.* Фазовый переход из неупорядоченной структуры сульфида кадмия в упорядоченную структуру при увеличении размера наночастиц CdS // 10-й международный симпозиум "Упорядочение в минералах и сплавах" – ОМА-10 (Ростов-на-Дону, п.Лоо, 19-24 сентября 2007 г.) Ростов-н/Д: ИПО ПИ ЮФУ, 2007. Т.1. С.168.
- 12) *Кожевникова Н.С., Урицкая А.А., Ворох А.С., Ремпель А.А.* Термодинамическое обоснование условий образования гидроксида металла в водном растворе // XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia – RCCT-2007 (Suzdal, July 1-6, 2007) Suzdal: ISC RAS, 2007. V.2. P.4/S-366 – 4/S-367.

- 13) Vorokh A.S., Rempel A.A., Magerl A. Non-periodicity in atomic structure of cadmium sulfide CdS nanoparticles // 71-th Annual Meeting of the DPG (Regensburg University, Germany, March 26-30 2007). Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. 2007. No 4. Abstract No HL 39.3. P.400.
- 14) Vorokh A.S., Rempel A.A., Neder R.B., Magerl A. Simulation of X-Ray diffraction spectra of cadmium sulfide CdS nanoparticles by Debye formula // Gemeinsame Jahrestagung Deutsche Gesellschaft für Kristallographie - Deutsche Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung (Bremen Universität, Germany, March 5-9 2007) Abstract No 079-56-id37.
- 15) Ворох А. С., Кожевникова Н. С., Ремпель А. А. Разупорядочение в атомной структуре нанокристаллического сульфида кадмия CdS // II Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2007» (Новосибирск, 13-16 марта 2007 г.) Новосибирск: ИХТТИМ СО РАН, 2007. С.123.
- 16) Ворох А.С., Кожевникова Н.С., Исакова Е.В., Ремпель А.А. Атомная структура и размеры CdS квантовых точек // VI семинар СО РАН – УрО РАН "Термодинамика и материаловедение" (Екатеринбург, 17-19 октября 2006 г.) Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2006. С. 34.
- 17) Ворох А.С., Кожевникова Н.С., Ремпель А.А. Кристаллизация наночастиц сульфида кадмия из водного раствора // IV международная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация" (Иваново, 19-22 сентября 2006 г.) Иваново: ИХР РАН, 2006. С.25.
- 18) Ворох А.С., Ремпель А.А. Компьютерное моделирование рентгено-дифракционных спектров наночастиц сульфида кадмия // "Демидовские чтения на Урале", (Екатеринбург, 1-3 марта 2006 г.) Екатеринбург: УрО РАН, 2006. С.134.
- 19) Ворох А.С., Кожевникова Н.С., Исакова Е.В., Ремпель А.А. Неравновесная структура коллоидных кристаллов сульфида кадмия // V семинар СО РАН – УрО РАН "Термодинамика и материаловедение", (Новосибирск, 26-28 сентября 2005 г.) Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2005. С.91.

Подписано в печать 23.12.2008		Формат 60×84 1/16
Бумага офсетная	Плоская печать	Усл. печ. л. 1,00
Уч.-изд. л. 0,97	Тираж 100 экз. Заказ 21	Договорная

Копировальный салон "Адванс Принт", 620041, Екатеринбург, ул. Лобачевского, 1.